



TITLE:

還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解（豫報）

AUTHOR(S):

堀場, 信吉; 李, 泰圭

CITATION:

堀場, 信吉 ...[et al]. 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解（豫報）. 物理化学の進歩 1928, 2(1): 11-19

ISSUE DATE:

1928-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45829>

RIGHT:

(堀場信吉・李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解(豫報) (11)

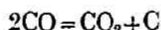
還元ニッケルの存在に於ける

一酸化炭素の分解(豫報)⁽¹⁾

堀 場 信 吉

李 泰 圭

觸媒反應の最つとも簡單なる一例として還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解



を舉げることが出来る。從來此の反應は多くの研究者によつて研究されて居り此れに對する文献も澤山あるのであるが尙ほ斯くの如き簡單な觸媒反應の綿密なる研究は非常に重要であらうと思ふ。何んとなれば其れは現今の物理化學に於て最つとも興味深き問題である所の觸媒作用の理論に重要な材料を提供するであらうと考へられるからである。

扨て此の觸媒反應が 1863 年に Ste.—Claire Deville⁽²⁾ によつて發見せられて以來多くの研究者によつて研究されて居るが其の方法を大體次の二つに分けることが出来る。即ち一つは化學平衡に關するもので他は反應速度に關するものである。而して前者に屬する研究は其れが工業上に實際的意義を有するが故に其の論文の数も從つて多い。⁽³⁾

(1) 日本化學會誌(歐文號)：卷 1 月號より再録

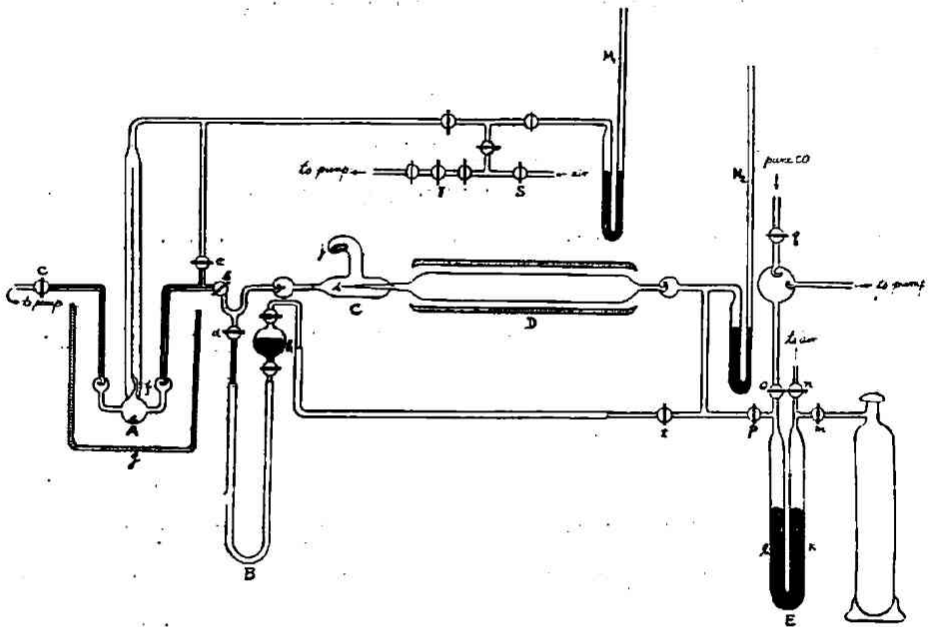
(2) Ste.—Claire Deville, Compt. rend., 56, 729 (1853).

(3) Boudouard, Ann. chim. phys. [7], 24, 5 (1901); Max Mayer, "Habilitationsschrift Karlsruhe," (1908); Read and Wheeler, J. Chem. Soc., 97, 2181 (1910); ibid., 93, 1140 (1911); Arndt and Schraube, Dissertation Charlottenburg, (1911); Faleke, Z. Elektrochem., 27, 268 (1921); Jellinek and Dithelm, Z. anorg. allgem. Chem., 124, 203 (1922); Faleke and Fischer, Z. Elektrochem., 32, 194 (1926); Faleke, ibid., 33, 1 (1927); Alfred Stansfield, Trans. Am. Electrochem. Soc., 51, 5 (1927).

(12) (堀場信吉・李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解(譯稿)

然し後者に屬するものは僅かに數篇あるのみである。而して又著者等の知る範圍に於ては此の反應を平衡論と速度論の兩見地より同時に研究せるものは一つもないのである。故に著者等は此の兩者の間に如何なる關係が存在するか又ニッケル觸媒の作用は如何なるものであるかを究明せんが爲に次に述ぶる様な新しき裝置を考案した。

第一圖



裝置

此れは主として第一圖に示せるが如く A, B, C, D 及び E の五部よりなる。A は撥條壓力計 (spring manometer) *f* と括栓 *a b* 及び *c* を有す

- (1) Schenk and Zimmermann, Ber., 36, 1231 & 3663 (1903); Smits and Wolff, Z. physik. Chem., 45, 199 (1903); J. Cleminson and H.V.A. Briscoe, J. Chem. Soc., 2148 (1926).

る二本の毛細管とを備へる反應容器(全部バイレックス製)にして此等の括栓を閉ぢたる時に其の容積は約 30 c.c. となる。觸媒は此の容器の *c* の部分に詰めて置く。括栓 *b* は特別に作れるものにして其の直径 2.4 cm. 其の長さ 12 cm. であつて其の兩端は水銀によつて氣密にされて居る。而して此の括栓に使用するグリース (grease) は只單に其の兩端に出來得る丈の少量を施すのみにして其の中央部には絶對につけない。斯る括栓の使用は此の實驗に於て特別に必要にして然らずんば一酸化炭素を眞空にせる此の容器 A に詰める時にグリースの少量が此の氣流に共はれて A に入る憂ひがある。

g は硝酸ナトリウムと硝酸加里との等分子比の混合溶融物よりなる恒温槽にして二本の硝子製攪拌機によりて攪拌さる。

B は括栓 *b* のグリースをつけない部分から反應容器 A 内の瓦斯の洩れ (leaking) を防ぎ従つて括栓 *b* の封じ (sealing) を完からしむる裝置である。而して此の sealing は水銀受器 *h* を上げて Y 字形硝子管を塞ぐことによつてなし得る。括栓 *d* も *b* の様に作りたるもので此れはグリースによつて水銀の汚れを防ぐ爲めに用ひてある。

C は瓦斯を反應容器 A 内に詰める爲めの裝置にして此れが使用の理由もグリースを容器内に少しも入らせない様にする爲めである。

i は其尖端を毛管に引き延し而して封じたる硝子管で *j* は硝子にて覆ひたる軟鐵の小片である。瓦斯を反應容器 A に詰める爲めには軟鐵片 *g* を電氣磁石によつて硝子管 *i* の上に落し其の尖端を壊す。然らば前熱器 (Preheater) D に詰めてあつた瓦斯は Y 字形管と括栓 *b* を通つて反應容器 A 内に入る様になる。

D は反應瓦斯を容器 A に詰める前に其の溫度を恒温槽 *g* の其れと等しくなるまで熱する Preheater である。而して此れが加熱は電氣爐

(14) (堀場信吉・李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解(豫報)

によつてなし得其の温度は白金白金—ロジウムの感熱偶によつて測り得る。

Eは Preheater D 内の瓦斯の壓力を任意の壓力にまで上げる爲めに用ひるポンプである。其の高さは約 90 cm. にして 45 cm. の高さまで水銀が入れてある。壓力を此のポンプに與へる爲めには圖に於て示され居る様に炭酸瓦斯のポンプが使用された。

材料

此の實驗に使用せし觸媒は硝酸ニッケル (Kahlbaum Co free) を坩堝内にて一口間赤熱し斯くて生じたる酸化ニッケルの約 10 gr. を反應容器 A に入れて 280°C に於て精製せる電解水素にて約一日間還元して造られたるものである。

一酸化炭素は純粹な蟻酸を 100°C に熱したる硫酸の上に滴下して造つた。斯くして發生せる一酸化炭素を各三本の濃厚苛性加里溶液と焦性没食子酸溶液(苛性)二本の濃硫酸及び二本の五酸化磷管を通ふして精製した。斯くて精製せる此の瓦斯は 100% の純度を有することを確めたのである。

測定法

反應容器を恒温槽 g によりて任意の温度に加熱す。而して括栓 m , n , q 及び s を除き全部を開けて此の装置の全體を Cenco Hyvac ポンプで真空にする。此のポンプに取り付けてある Geisler 管が螢光を示す様になつたら括栓 c 及び d を閉ぢ括栓 q を通ふして精製せる一酸化炭素をポンプ E と Preheater D に詰める。次にポンプによつて恒温槽 g と等温に加熱せる Preheater D に任意の壓力になるまで瓦斯を詰める。此の時の壓力は壓力計 M_2 によつて測定され此の壓力の読みよりして瓦斯を反應器に詰めて後示さるべき壓力を推測することが

(堀場信吉・李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解(豫報) (15)

出来る。愈々實驗せんとする時には上述せる軟鐵片 j を電磁石によつて硝子細管 i の上に落し其の尖端を破壊する。然らば Preheater D 内の瓦斯は反應容器 A 内に流れる。全系内に於ける壓力が平衡狀態に達したら括栓 d を開ける。然らば水銀は受器 h から Y 字形硝子管内に流れて此の部分を封する様になる。此の時水銀受器 h は豫め適當な高さに上げて置く必要がある。次に括栓 a, b 及び d を速かに閉ぢて反應最初期の壓力を壓力計 M_1 にて讀む。此の瓦斯を反應容器 A 内に詰める全操作に要する時間は僅かに 10 秒内外である。此の操作によつて一定容積の反應容器 A 内に封入された一酸化炭素は還元ニッケルの存在に於て二酸化炭素と炭素とに分解する。此の反應進行中に於て反應容器 A 内の壓力の變化は撥條壓力計 f の指針によりて容易に示さる。此の f の外壓を括栓 r 及び s によりて適當に加減し撥條壓力計 f の指針を零位に保つことによつて任意の時間に於ける容器 A 内の壓力を測ることが出来る。斯く反應容器内の壓力を數分間毎に計ることによつて此の瓦斯の分解速度を測定することが出来る。

實驗結果

230°C の附近に於て同一觸媒につき得た四列の實驗結果は次の様である。

第三列 k のの値は普通の一分子反應式

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0}$$

によりて計算せる速度恒數である。此の式に於て p_0 は反應初期の壓力 p_t は任意の時間 t に於ける壓力を示す。

(1) 堀場, 本誌, 1 卷第 3 輯, 1 頁, 參照

(16) (堀場信吉・李泰圭) 還元ニツケル存在に於ける一酸化炭素の分解(豫報)

第 一 表

(232.5° C.)

時 間 (分)	壓 力 (mm.)	2.303k 時間:分)
0.00	270.4	—
2.42	256.2	0.0204
3.73	243.1	0.0264
5.88	231.0	0.0256
8.23	219.6	0.0249
11.27	207.2	0.0240
12.90	201.7	0.0238
14.18	197.7	0.0238
15.10	194.1	0.0240
17.56	190.6	0.0222
18.63	187.0	0.0224
20.18	183.7	0.0222
22.08	178.5	0.0225
25.69	175.8	0.0204
(十分間不變、それから 徐々に増加セリ)		

第 二 表

(230° C.)

時 間 (分)	壓 力 (mm.)	2.303k (時間:分)
0.00	272.7	—
1.00	255.1	0.0607
2.87	242.4	0.0383
4.75	235.4	0.0295
7.00	225.1	0.0268
8.70	221.1	0.0239
9.90	217.3	0.0230
11.63	211.9	0.0222
13.10	207.8	0.0215
14.50	202.1	0.0219
16.95	197.2	0.0207
19.27	192.0	0.0203
21.68	186.4	0.0201
24.30	179.9	0.0204
26.75	174.9	0.0205
30.10	170.6	0.0200
32.72	167.9	0.0195
38.22	162.8	0.0187
(徐々に増加す、40 分後に 173.0 mm. に達セリ)		

—(原 報)—

(堀場信吉・李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解(豫報) (17)

第 三 表

(233.5° C.)

時 間 (分)	壓 力 (mm.)	2.303k (時間・分)
0.00	272.0	—
1.05	253.9	0.0592
2.53	242.7	0.0423
3.95	232.3	0.0379
5.55	224.7	0.0333
7.18	216.8	0.0312
9.12	209.1	0.0296
11.40	200.1	0.0287
13.43	196.8	0.0260
15.03	190.8	0.0258
16.80	185.6	0.0261
18.88	179.2	0.0264
21.58	174.1	0.0257
23.73	168.6	0.0262
26.72	165.0	0.0252

(徐々に増加す, 40 分後に
176.2 mm. に達せり)

第 四 表

(231.5° C.)

時 間 (分)	壓 力 (mm.)	2.303k (時間・分)
0.00	253.3	—
1.08	239.1	0.0472
2.40	229.0	0.0385
3.83	221.1	0.0333
5.15	215.1	0.0301
6.90	206.5	0.0290
9.07	199.4	0.0265
11.72	191.0	0.0250
15.20	182.3	0.0235
17.93	177.8	0.0219
20.60	172.3	0.0215
23.82	167.1	0.0209
27.53	162.2	0.0201
31.57	155.8	0.0202
36.95	152.8	0.0185

(8 分間不變, 35 分後に
163.3 mm. に達せり)

—(原 報)—

(18) (堀場信吉・李泰生) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 豫報)

此の各實驗に於て15分後に於ける速度恒数はよく一致してゐる。故に一酸化炭素の分解は一分子反應であることが分る。然らば反應初期數分間に於ける k 値の急速な減少は何によるのであるか。著者等は此れが一酸化炭素の還元ニッケルによる吸着によつて招來されるものであると思ひ次の吸着速度式

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$$

によりて其の速度恒数 k を計算した。此の式に於て A は平衡に達したる時に於て還元ニッケルが吸着し得る最大量の一酸化炭素を示し、 x は任意時 t に於ける吸着量を示す。上の實驗結果より適當に A 値を選定し此の式によりて k を計算せる結果は次の如くなる。

第 五 表

時 間 (分)	$x (=p_t - p_t)$	k (時間: 分)
(第二表から)		
0.00	0	—
1.00	17.6	0.1245
2.87	30.3	0.0848
4.75	37.3	0.0688
7.00	47.5	0.0695
8.70	51.6	0.0656
9.90	55.4	0.0676
11.63	60.8	0.0738
13.10	64.9	0.0834
$A = 272.7 - 202.1 = 70.6 \text{ mm.}$		

(第四表から)		
0.00	0.	—
1.08	14.2	0.0893
2.40	24.3	0.0758
3.83	32.2	0.0685
5.15	38.2	0.0650
6.90	46.8	0.0732
9.07	53.9	0.0582
11.72	62.3	0.0780
$A = 253.3 - 182.3 = 71.0 \text{ mm.}$		

(堀場信吉・李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解(譯報) (19)

上表より β 値は略々一致して居ることを見る。斯る高温に於て還元ニッケルが斯く程の吸着能を有すると云ふことは敢て想定し得ざるものでもない。何んとなれば著者等は室温に於て還元ニッケルが莫大量の一酸化炭素を吸着し得ることを見たからである。然し後者に關しては近き將來に於て其の結果を發表しようと思ふ。

此等の實驗に於て見るが如く一酸化炭素の分解は此等の温度に於て完全ではない。此れは化學平衡論からの豫期と矛盾する所の結果にして此れは尙ほ研究を要する所である。第一表——第四表に於て見るが如く反應終期に於て反應容器A内の壓力は増加する傾向を有する(其の速度はCOの分解速度に比し極めて小であるが。此れは一酸化炭素或は二酸化炭素と水素(還元の時)に使用した水素がニッケルに吸着して残りしもの)の反應によるものであらうと思ふ。著者等は此の理を究める爲めに目下實驗の道上にある。

上述の如く此の實驗には尙ほ二三の難點はあるが還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解は一分子反應であると云ふことは確な事實である。而して此れはLangmuirの多相反應説によりて説明し得る所であるが此の反應につき尙ほ詳細な理論的討究は此れをより確實な實驗結果を得る時にまで猶豫して置かうと思ふ。

總 括

1. 觸媒作用の研究に新しき装置を考案した。
2. 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解は230°Cの附近に於て一分子反應である。

昭和三年一月

化學研究所に於いて